

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02. 8. 2004

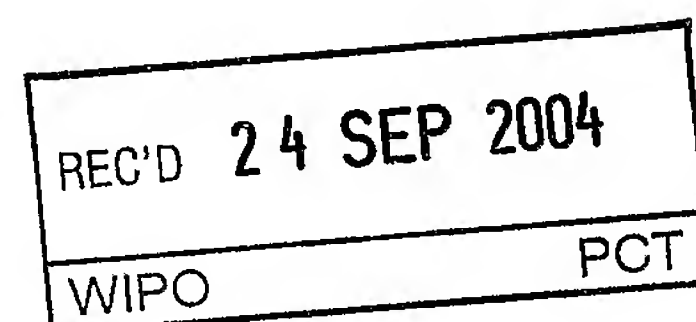
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月17日
Date of Application:

出願番号 特願2004-039238
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-039238]

出願人 東洋紡績株式会社
Applicant(s):

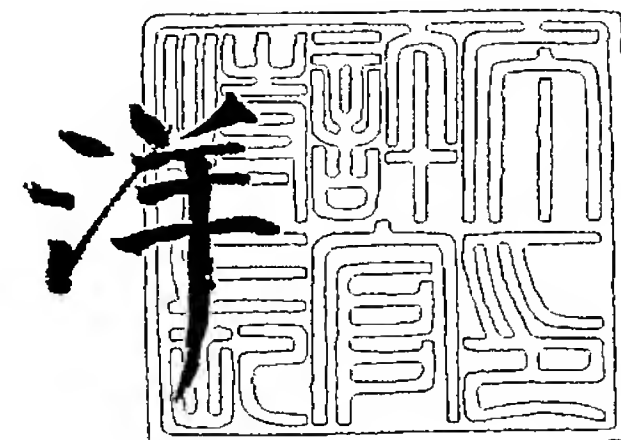


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 CN04-0100
【提出日】 平成16年 2月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B29K 71/00
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 北村 幸太
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 坂口 佳充
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
 【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C の水中で測定した引張破断強度 (DT) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (1) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

$$DT \geq 135 - 55 \times IEC \quad \text{数式 (1)}$$

DT: 引張破断強度 (MPa)

IEC: イオン交換容量 (meq/g)

【請求項 2】

イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にあるイオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 80°C における吸水率 ($W_{80^\circ\text{C}}$) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (2) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

$$W_{80^\circ\text{C}} < 4.0 \times (IEC^{5.1}) \quad \text{数式 (2)}$$

$W_{80^\circ\text{C}}$: 80°C における吸水率 (重量%)

IEC: イオン交換容量 (meq/g)

【請求項 3】

イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 80°C における吸水率 ($W_{80^\circ\text{C}}$) と、 25°C における吸水率 ($W_{25^\circ\text{C}}$) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (3) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

$$(W_{80^\circ\text{C}} / W_{25^\circ\text{C}}) \leq 1.27 \times IEC - 0.28 \quad \text{数式 (3)}$$

$W_{80^\circ\text{C}}$: 80°C における吸水率 (重量%)

$W_{25^\circ\text{C}}$: 25°C における吸水率 (重量%)

IEC: イオン交換容量 (meq/g)

【請求項 4】

イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C 、相対湿度 65% における体積 (V_1) と、 25°C の水に浸漬したときの体積 (V_2) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (4) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

$$(V_2 / V_1) \leq 1.05 \times IEC - 0.38 \quad \text{数式 (4)}$$

V_1 : 25°C 、相対湿度 65% における体積 (cm^3)

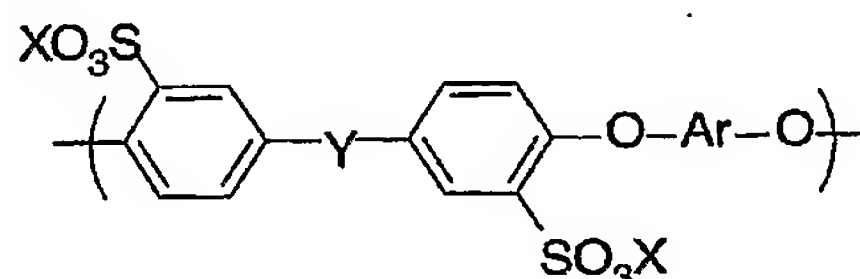
V_2 : 25°C 水中における体積 (cm^3)

IEC: イオン交換容量 (meq/g)

【請求項 5】

化学式 (1) とともに化学式 (2) で示される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物からなることを特徴とする請求項 1～4 に記載のイオン交換膜。

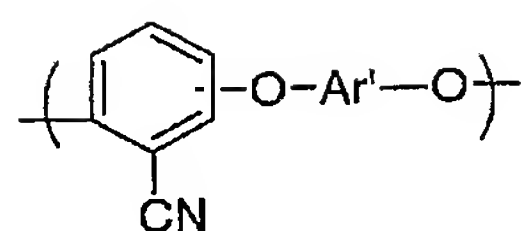
【化 1】



化学式 (1)

ただし、Ar は 2 価の芳香族基、Y はスルホン基又はケトン基、X は H 又は 1 価のカチオン種を示す。

【化2】



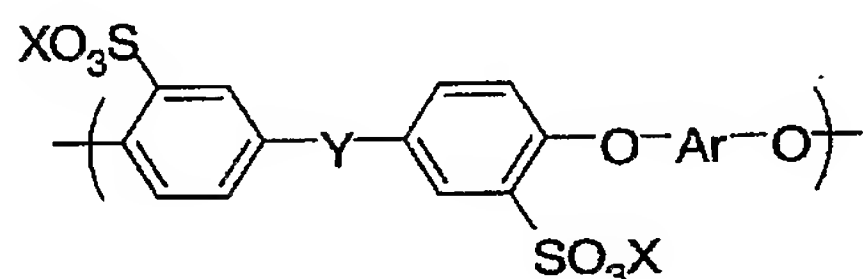
化学式 (2)

ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【請求項 6】

化学式 (1) とともに化学式 (3) で示される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載のイオン交換膜。

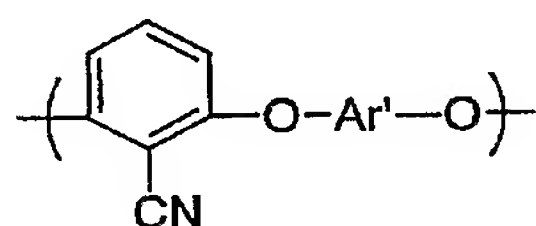
【化3】



化学式 (1)

ただし、Ar は 2 価の芳香族基、Y はスルホン基又はケトン基、X は H 又は 1 価のカチオン種を示す。

【化4】



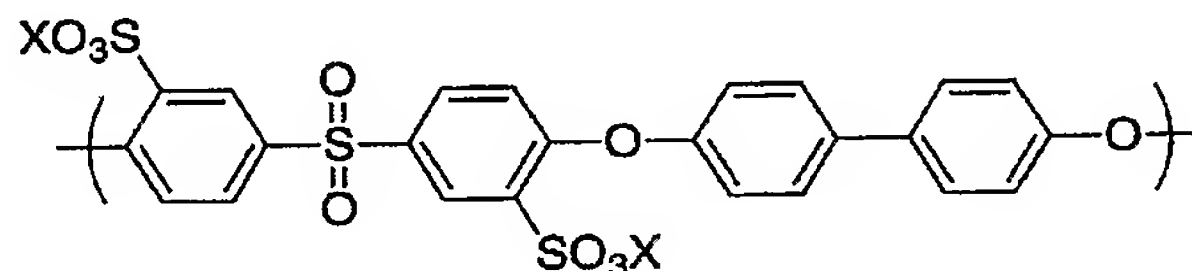
化学式 (3)

ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【請求項 7】

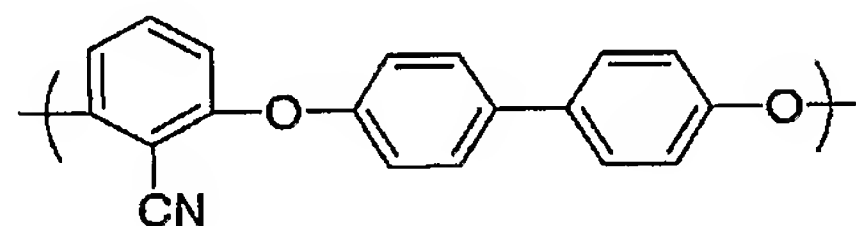
化学式 (4) とともに化学式 (5) で示される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物からなることを特徴とする請求項 5 ～ 6 のいずれかに記載のイオン交換膜。

【化5】



化学式 (4)

【化6】



化学式 (5)

ただし、X は H 又は 1 価のカチオン種を示す。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のイオン交換膜を用いた膜／電極接合体。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のイオン交換膜を用いた燃料電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐久性に優れたイオン交換膜、膜電極接合体、燃料電池

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、使用時の耐久性に優れるイオン交換膜、耐久性に優れる膜／電極接合体及び燃料電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、エネルギー効率や環境性に優れた新しい発電技術が注目を集めている。中でも高分子固体電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池はエネルギー密度が高く、また、他の方式の燃料電池に比べて運転温度が低いため起動、停止が容易であるなどの特徴を有するため、電気自動車や分散発電などの電源装置としての開発が進んでいる。固体高分子形燃料電池の中でも、燃料としてメタノールを直接供給するダイレクトメタノール形燃料電池は、特に小型化が可能であるためパーソナルコンピューターや携帯機器の電源などの用途に向けた開発が進んでいる。

【0 0 0 3】

高分子固体電解質膜には通常プロトン伝導性のイオン交換樹脂を含む膜が使用される。高分子固体電解質膜にはプロトン伝導性以外にも、燃料の水素などの透過を防ぐ燃料透過抑止性や機械的強度などの特性が必要である。このような高分子固体電解質膜としては、例えば米国デュポン社製ナフィオン（登録商標）に代表されるようなスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを含む膜が知られている。

【0 0 0 4】

しかしながら、パーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜は高価であり、燃料の透過性が高いことや、高温での軟化などの問題点を有しており、これらの問題点を解決するために芳香族系のポリマーからなる炭化水素系イオン交換膜（例えば特許文献 1 参照）が検討されている。これらの炭化水素系イオン交換膜の中にはパーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜と同等以上の出力特性を有するものがあり、燃料電池の実用化へ大きく期待されている。

【特許文献 1】 米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 0 9 1 2 2 5 号明細書

【0 0 0 5】

しかしながら、炭化水素系イオン交換膜はパーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜に比べて耐久性が劣り、性能と耐久性を両立することが困難であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

本発明は従来技術の課題を背景になされたもので、燃料電池のイオン交換膜として用いる場合に、耐久性を改善した炭化水素系イオン交換膜、及びそれを使用して耐久性が改善された膜／電極接合体及び燃料電池の提供を課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、水中で測定した破断強度とイオン交換容量が特定関係にある炭化水素系イオン交換膜を用いると燃料電池の耐久性が改善されることを明らかにし、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

【0 0 0 8】

(1) イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C の水中で測定した引張破断強度 (DT) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (1) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

【0 0 0 9】

$$\text{DT} \geq 135 - 55 \times \text{IEC} \quad \text{数式 (1)}$$

DT: 引張破断強度 (MPa)

IEC: イオン交換容量 (meq/g)

【0010】

(2) イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にあるイオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 80°C における吸水率 ($W_{80^\circ\text{C}}$) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (2) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

【0011】

$$W_{80^\circ\text{C}} < 4.0 \times (\text{IEC}^{5.1}) \quad \text{数式 (2)}$$

$W_{80^\circ\text{C}}$: 80°C における吸水率 (重量%)

IEC: イオン交換容量 (meq/g)

【0012】

(3) イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 80°C における吸水率 ($W_{80^\circ\text{C}}$) と、 25°C における吸水率 ($W_{25^\circ\text{C}}$) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (3) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

【0013】

$$W_{80^\circ\text{C}} / W_{25^\circ\text{C}} \leq 1.27 \times \text{IEC} - 0.28 \quad \text{数式 (3)}$$

$W_{80^\circ\text{C}}$: 80°C における吸水率 (重量%)

$W_{25^\circ\text{C}}$: 25°C における吸水率 (重量%)

IEC: イオン交換容量 (meq/g)

【0014】

(4) イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C 、相対湿度 65% における体積 (V_1) と、 25°C の水に浸漬したときの体積 (V_2) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (4) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

【0015】

$$(V_2 / V_1) \leq 1.05 \times \text{IEC} - 0.38 \quad \text{数式 (4)}$$

V_1 : 25°C 、相対湿度 65% における体積 (cm^3)

V_2 : 25°C 水中における体積 (cm^3)

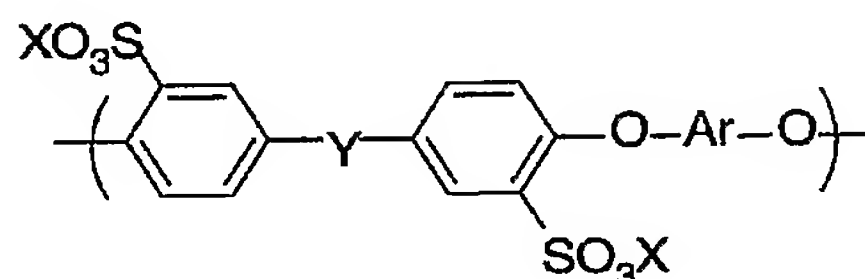
IEC: イオン交換容量 (meq/g)

【0016】

(5) 化学式 (1) とともに化学式 (2) で示される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物からなることを特徴とする (1) ~ (4) に記載のイオン交換膜。

【0017】

【化7】

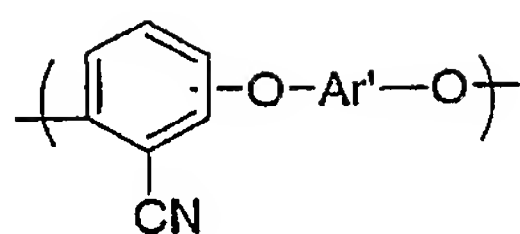


化学式 (1)

ただし、Ar は 2 価の芳香族基、Y はスルホン基又はケトン基、X は H 又は 1 価のカチオン種を示す。

【0018】

【化 8】



化学式 (2)

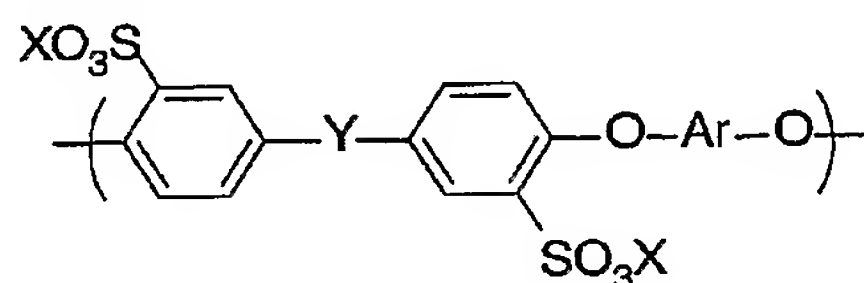
ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【0019】

(6) 化学式 (1) とともに化学式 (3) で示される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物からなることを特徴とする (1) ~ (4) に記載のイオン交換膜。

【0020】

【化 9】

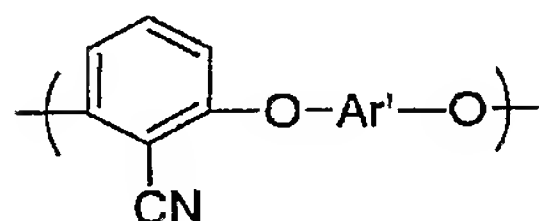


化学式 (1)

ただし、Ar は 2 価の芳香族基、Y はスルホン基又はケトン基、X は H 又は 1 価のカチオン種を示す。

【0021】

【化 10】



化学式 (3)

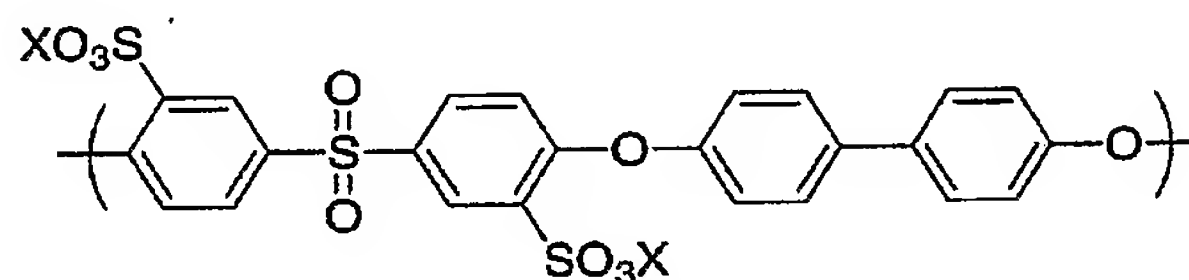
ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【0022】

(7) 化学式 (4) とともに化学式 (5) で示される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物からなることを特徴とする (5) ~ (6) のいずれかに記載のイオン交換膜。

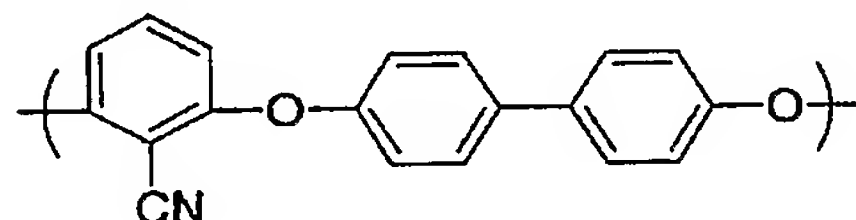
【0023】

【化 11】



化学式 (4)

【化 12】



化学式 (5)

ただし、X は H 又は 1 価のカチオン種を示す。

【0024】

(8) (1) ~ (7) のいずれかに記載のイオン交換膜を用いた膜／電極接合体。

【0025】

(9) (1) ~ (7) のいずれかに記載のイオン交換膜を用いた燃料電池。
である。

【発明の効果】

【0026】

本発明によるイオン交換膜は、安価で耐久性に優れる燃料電池を得ることができるという利点を有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のイオン交換膜の第一の好ましい形態は、イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C の水中で測定した引張破断強度 (DT) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (1) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜である。

【0028】

$$DT \geq 135 - 55 \times IEC \quad \text{数式 (1)}$$

DT：引張破断強度 (MPa)

IEC：イオン交換容量 (meq/g)

【0029】

本発明のイオン交換膜の第二の好ましい形態は、イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 80°C における吸水率 ($W_{80^\circ\text{C}}$) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (2) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜である。

【0030】

$$W_{80^\circ\text{C}} < 4.0 \times (IEC^{5.1}) \quad \text{数式 (2)}$$

$W_{80^\circ\text{C}}$ ： 80°C における吸水率 (重量%)

IEC：イオン交換容量 (meq/g)

【0031】

本発明のイオン交換膜の第三の好ましい形態は、イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 80°C における吸水率 ($W_{80^\circ\text{C}}$) と、 25°C における吸水率 ($W_{25^\circ\text{C}}$) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (3) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜である。

【0032】

$$W_{80^\circ\text{C}} / W_{25^\circ\text{C}} \leq 1.27 \times IEC - 0.28 \quad \text{数式 (3)}$$

$W_{80^\circ\text{C}}$ ： 80°C における吸水率 (重量%)

$W_{25^\circ\text{C}}$ ： 25°C における吸水率 (重量%)

IEC：イオン交換容量 (meq/g)

【0033】

本発明のイオン交換膜の第四の好ましい形態は、イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C 、相対湿度 65% における体積 (V_1) と、 25°C の水に浸漬したときの体積 (V_2) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (4) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜である。

【0034】

$$V_2 / V_1 \leq 1.05 \times IEC - 0.38 \quad \text{数式 (4)}$$

V_1 : 25℃、相対湿度 65% における体積 (cm³)

V_2 : 25℃ 水中における体積 (cm³)

IEC : イオン交換容量 (meq/g)

【0035】

IEC が 1 meq/g より少ないと膜抵抗が大きくなり燃料電池とした場合に十分な出力を得ることが困難になる。また、IEC が 3 meq/g よりも大きいと、膜の膨潤が大きくなりすぎて好ましくない。IEC は 1.5 ~ 2.8 meq/g の範囲にあることがより好ましく、1.8 ~ 2.7 meq/g の範囲にあることがさらに好ましい。80℃、相対湿度 95% の雰囲気下での導電率が 0.01 よりも小さいと燃料電池として十分な性能を得ることができない。

【0036】

燃料電池内で、イオン交換膜は高温かつ高湿度の雰囲気さらされるため、膜の膨潤が起こりやすい。膨潤を抑制するためには IEC を小さくする必要があるが、それにプロトン伝導性が低下するため燃料電池としての出力が低下する。耐久性を有しつつ、優れた出力特性を有する燃料電池を得るためには、いくつかの特性が IEC とが特定の関係を満たす必要がある。

【0037】

DT はより大きいほうが耐久性が高まり好ましいが、少なくとも数式 (1) を満たしていると、出力と耐久性の両立が可能である。

【0038】

また、W80℃ は小さいほうが耐久性が高まり好ましいが、少なくとも数式 (2) を満たしていると、出力と耐久性の両立が可能である。

【0039】

あるいは、W80℃/W25℃ は小さいほうが耐久性が高まり好ましいが、少なくとも数式 (3) を満たしていると、出力と耐久性の両立が可能である。

【0040】

ならびに、 V_2/V_1 は小さいほうが耐久性が高まり好ましいが、少なくとも数式 (4) を満たしていると、出力と耐久性の両立が可能である。

【0041】

本発明のイオン交換膜は数式 (1) ~ (4) のいずれかを満たしていればよいが、数式 (1) のうちの複数や全部を満たすイオン交換膜であれば、なお好ましい。

【0042】

本発明のイオン交換膜を構成するポリマーの例としては、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(トリフルオロスチレン)スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリビニルスルホン酸成分の少なくとも 1 種を含むアイオノマーや、芳香族系のポリマーとして、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリフェニルキノキサリン、ポリアリールケトン、ポリエーテルケトン、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリイミド等の構成成分の少なくとも 1 種を含むポリマーに、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、及びそれらの誘導体の少なくとも 1 種が導入されているポリマーの中で、特性が数式 (1) ~ (4) のいずれかを満たすものを挙げるができる。なお、ここでいうポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等は、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合、ケトン結合を有しているポリマーの総称であり、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトン、ポリエーテルケトンスルホンなどを含むとともに、特定のポリマー構造に限定するものではない。

【0043】

上記のポリマーのうち、芳香環上にスルホン酸基を持つポリマーは、上記例のような骨格を持つポリマーに対して適当なスルホン化剤を反応させることにより得ることができる。

。このようなスルホン化剤としては、例えば、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入する例として報告されている、濃硫酸や発煙硫酸を使用するもの（例えば、Solid State Ionics, 106, P. 219 (1998)）、クロル硫酸を使用するもの（例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 295 (1984)）、無水硫酸錯体を使用するもの（例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 721 (1984)、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, P. 1231 (1985)）等が有効である。本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を得るためには、これらの試薬を用い、それぞれのポリマーに応じた反応条件を選定することにより実施することができる。また、特許第2884189号に記載のスルホン化剤等を用いることも可能である。

【0044】

また、上記のポリマーは、重合に用いるモノマーの中の少なくとも1種に酸性基を含むモノマーを用いて合成することもできる。例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物から合成されるポリイミドにおいては、芳香族ジアミンの少なくとも1種にスルホン酸基含有ジアミンを用いて酸性化含有ポリイミドとすることができる。芳香族ジアミンジオールと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズオキサゾール、芳香族ジアミンジチオールと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズチアゾールの場合は、芳香族ジカルボン酸の少なくとも1種にスルホン酸基含有ジカルボン酸やホスホン酸基含有ジカルボン酸を使用することにより酸性基含有ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールとすることができる。芳香族ジハライドと芳香族ジオールから合成されるポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンなどは、モノマーの少なくとも1種にスルホン酸基含有芳香族ジハライドやスルホン酸基含有芳香族ジオールを用いることで合成することができる。この際、スルホン酸基含有ジオールを用いるよりも、スルホン酸基含有ジハライドを用いるほうが、重合度が高くなりやすいとともに、得られた酸性基含有ポリマーの熱安定性が高くなるので好ましいといえる。

【0045】

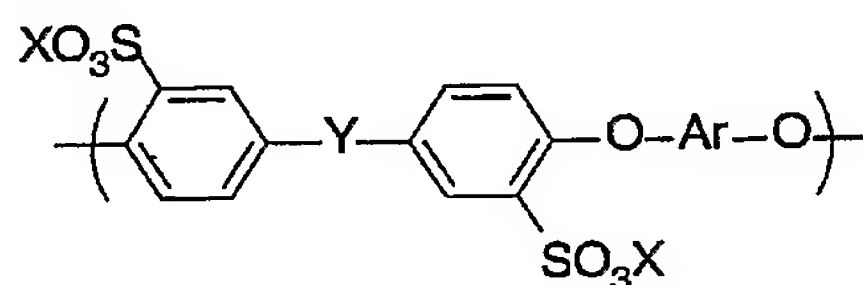
本発明におけるポリマーは、スルホン酸基含有ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリエーテルケトン系ポリマーなどのポリアリーレンエーテル系化合物であることが好ましい。

【0046】

さらに本発明におけるイオン交換膜を構成する材料として特に適しているポリマーとして、これらのポリアリーレンエーテル系化合物のうち、化学式(1)とともに化学式(2)で示される構成成分を含むものを挙げることができる。

【0047】

【化13】

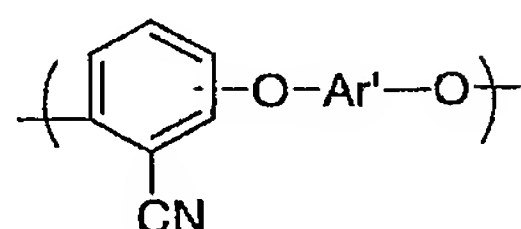


化学式(1)

ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基又はケトン基、XはH又は1価のカチオン種を示す。

【0048】

【化 1 4】



化学式 (2)

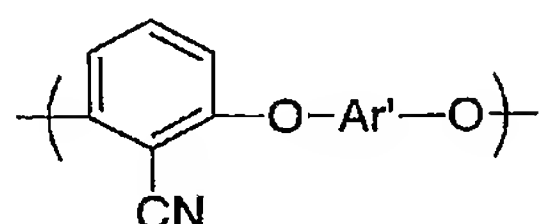
ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【0049】

化学式 (2) で示される構成成分は、化学式 (3) で示される構成成分であることが好ましい。

【0050】

【化 1 5】



化学式 (3)

ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【0051】

また、本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物においては化学式 (1) 及び化学式 (2) で示される以外の構造単位が含まれていてもかまわない。このとき、化学式 (1) 又は化学式 (2) で示される以外の構造単位は本発明におけるポリアリーレンエーテルの 50 重量%以下であることが好ましい。50 質量%以下とすることにより、本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物の特性を活かした組成物とすることができる。

【0052】

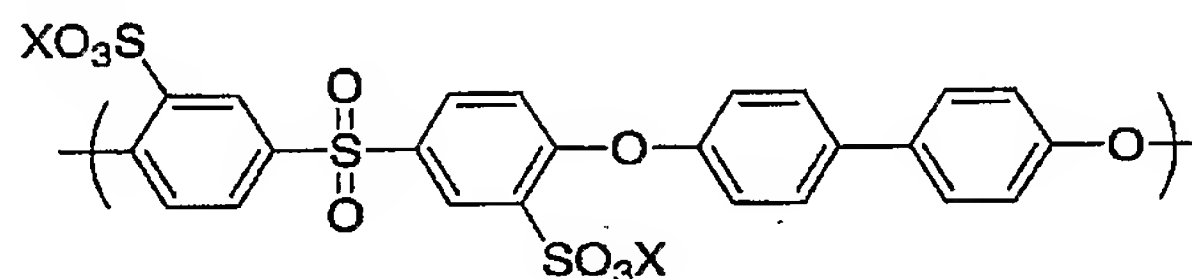
本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物においては、化学式 (1) で表される構造単位は全体の 10～80 モル%の範囲にあることが好ましく、さらに 20～70 モル%であることがさらに好ましい。10 モル%よりも小さいとプロトン伝導性が小さくなりすぎて好ましくなく、80 モル%よりも大きいと水溶性を示したり膨潤性が大きくなりすぎたりして好ましくない。

【0053】

本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物としては、化学式 (4) とともに化学式 (5) で示される構成成分を含むものが特に好ましい。ビフェニレン構造を有していることによりメタノールやその水溶液中での寸法安定性や、メタノールの透過抑止性能に優れるとともに、フィルムの強靱性も高いものとなる。

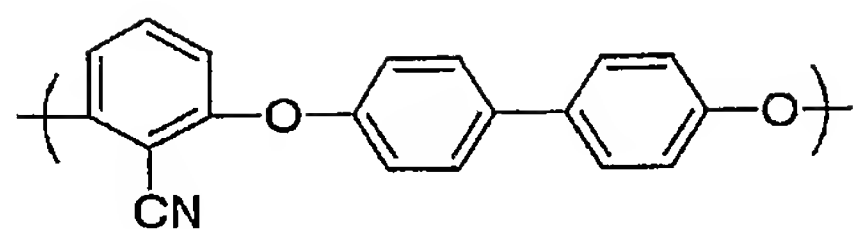
【0054】

【化 1 6】



化学式 (4)

【化17】



化学式 (5)

ただし、XはH又は1価のカチオン種を示す。

【0055】

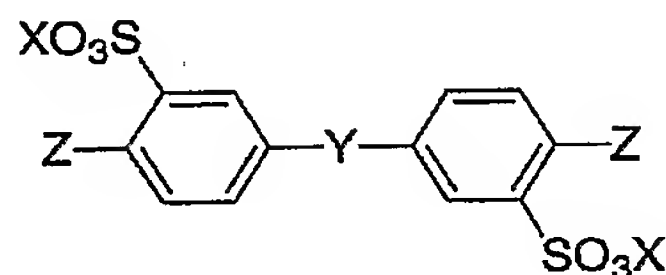
本発明における化学式(4)及び化学式(5)で表される構造単位からなるポリアリーレンエーテル系化合物においては、化学式(4)で表される構造単位は全体の10～80モル%の範囲にあることが好ましく、さらに30～70モル%であることがさらに好ましい。10モル%よりも小さいとプロトン伝導性が小さくなりすぎて好ましくなく、80モル%よりも大きいと水溶性を示したり膨潤性が大きくなりすぎたりして好ましくない。

【0056】

本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物は、化学式(6)及び化学式(7)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することができる。化学式(6)で表される化合物の具体例としては、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジクロロジフェニルケトン、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、及びそれらのスルホン酸基が1価カチオン種との塩になったもの等が挙げられる。1価カチオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アミン類等でも良く、これらに制限される訳ではない。化学式(7)で表される化合物としては、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、2,4-ジクロロベンゾニトリル、2,4-ジフルオロベンゾニトリル、等を挙げることができる。

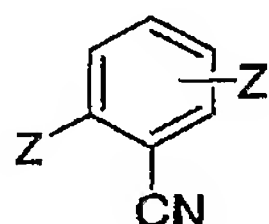
【0057】

【化18】



化学式 (6)

【化19】



化学式 (7)

ただし、Yはスルホン基又はケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素又はフッ素を示す。本発明において、上記2,6-ジクロロベンゾニトリル及び2,4-ジクロロベンゾニトリルは、異性体の関係にあり、いずれを用いたとしても良好なイオン伝導性、耐熱性、加工性及び寸法安定性を達成することができる。その理由としては両モノマーとも反応性に優れるとともに、小さな繰り返し単位を構成することで分子全体の構造をより硬いものとしていると考えられている。

【0058】

上述の芳香族求核置換反応において、化学式(6)、(7)で表される化合物とともに各種活性化ジフルオロ芳香族化合物やジクロロ芳香族化合物をモノマーとして併用することもできる。これらの化合物例としては、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、デカフルオロビフェニル等が挙げられるがこれらに制限されることなく、芳香族求核置換反応に活性のある他の芳香族ジハロゲン化合物、芳香族ジニトロ化合物、芳香族ジシアノ化合物なども使用することができる。

【0059】

また、化学式(1)で表される構成成分中のA_r及び上述の化学式(2)で表される構成成分中のA_r'は、一般には芳香族求核置換重合において上述の化学式(6)、(7)で表される化合物とともに使用される芳香族ジオール成分モノマーより導入される構造である。このような芳香族ジオールモノマーの例としては、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ハイドロキノン、レゾルシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられるが、この他にも芳香族求核置換反応によるポリアリーレンエーテル系化合物の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。これら芳香族ジオールは、単独で使用する事ができるが、複数の芳香族ジオールを併用することも可能である。

【0060】

本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物を芳香族求核置換反応により重合する場合、化学式(6)及び化学式(7)で表せる化合物を含む活性化ジフルオロ芳香族化合物及び／又はジクロロ芳香族化合物と芳香族ジオール類を塩基性化合物の存在下で反応させることで重合体を得ることができる。重合は、0～350℃の温度範囲で行うことができるが、50～250℃の温度であることが好ましい。0℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、350℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中で行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、スルホランなどを挙げることができるが、これらに限定されることはなく、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されても良い。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられるが、芳香族ジオール類を活性なフェノキシド構造にしうるものであれば、これらに限定されず使用することができる。芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。この際は、重合溶媒とは関係なく、トルエンなどを反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水材を使用することもできる。芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として5～50重量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。5重量%よりも少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向がある。一方、50重量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなりすぎ、反応物の後処理が困難になる傾向がある。重合反応終了後は、反応溶液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液

を、ポリマーの溶解度が低い溶媒中に加えることによって、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。また副生する塩類を濾過によって取り除いてポリマー溶液を得ることもできる。

【0061】

また、本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物は、後で述べる方法により測定したポリマー対数粘度が0.1以上であることが好ましい。対数粘度が0.1よりも小さいと、イオン交換膜として成形したときに、膜が脆くなりやすくなる。還元比粘度は、0.3以上であることがさらに好ましい。一方、還元比粘度が5を超えると、ポリマーの溶解が困難になるなど、加工性での問題が出てくるので好ましくない。なお、対数粘度を測定する溶媒としては、一般にN-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒を使用することができるが、これらに溶解性が低い場合には濃硫酸を用いて測定することもできる。

【0062】

本発明におけるイオン交換膜は任意の厚みにすることができるが、20 μ m以下だと所定の特性を満たすことが困難になるので20 μ m以上であることが好ましく、30 μ m以上であることがより好ましい。また、300 μ m以上になると製造が困難になるため、300 μ m以下であることが好ましい。

【0063】

本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物は、単体として使用することができるが、他のポリマーとの組み合わせによる樹脂組成物として使用することもできる。これらのポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6, 10、ナイロン12などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーを含む各種ポリオレフィン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などの熱硬化性樹脂等、特に制限はない。ポリベンズイミダゾールやポリビニルピリジンなどの塩基性ポリマーとの樹脂組成物は、ポリマー寸法性の向上のために好ましい組み合わせといえる、これらの塩基性ポリマー中に、さらにスルホン酸基を導入しておく、組成物の加工性がより好ましいものとなる。これら樹脂組成物として使用する場合には、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、樹脂組成物全体の50質量%以上100質量%未満含まれていることが好ましい。より好ましくは70質量%以上100質量%未満である。本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物の含有量が樹脂組成物全体の50重量%未満の場合には、この樹脂組成物を含むイオン交換膜のスルホン酸基濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、スルホン酸基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。なお、本発明の組成物は、必要に応じて、例えば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡剤、分散剤、重合禁止剤、などの各種添加剤を含んでいても良い。

【0064】

本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物及びその樹脂組成物は、押し出し、圧延又はキャストなど任意の方法でイオン交換膜とすることができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。この溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、メタノール、エタ

ノール等のアルコール類から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。溶液中の化合物濃度は0.1～50重量%の範囲であることが好ましい。溶液中の化合物濃度が0.1重量%未満であると良好な成形物を得るのが困難となる傾向にあり、50重量%を超えると加工性が悪化する傾向にある。溶液から成形体を得る方法は従来から公知の方法を用いて行うことができる。例えば、加熱、減圧乾燥、化合物を溶解する溶媒と混和することができる化合物非溶媒への浸漬等によって、溶媒を除去し成形体を得ることができる。溶媒が、有機溶媒の場合には、加熱又は減圧乾燥によって溶媒を留去させることが好ましい。この際、必要に応じて他の化合物と複合された形で成形することもできる。溶解挙動が類似する化合物と組み合わせた場合には、良好な成形ができる点で好ましい。このようにして得られた成形体中のスルホン酸基はカチオン種との塩の形のものを含んでいても良いが、必要に応じて酸処理することによりフリーのスルホン酸基に変換することもできる。

【0065】

本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物及びその樹脂組成物からイオン交換膜を成形する手法として最も好ましいのは、溶液からのキャストであり、キャストした溶液から上記のように溶媒を除去してイオン交換膜を得ることができる。当該溶液としてはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒を用いた溶液や、場合によってはアルコール系溶媒等も挙げることができる。溶媒の除去は、乾燥によることがイオン交換膜の均一性からは好ましい。また、化合物や溶媒の分解や変質を避けるため、減圧下できるだけ低い温度で乾燥することもできる。また、溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10～2000 μm であることが好ましい。より好ましくは50～1500 μm である。溶液の厚みが10 μm よりも薄いとイオン交換膜としての形態を保てなくなる傾向にあり、2000 μm よりも厚いと不均一な高分子電解質膜ができやすくなる傾向にある。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーション、ドクターブレードなどの使用や、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で、厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどして化合物の凝固速度を調整することができる。イオン交換膜として使用する場合、膜中のスルホン酸基は金属塩になっているものを含んでいても良いが、適当な酸処理によりフリーのスルホン酸に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸、等の水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに膜を浸漬処理することで行うことも効果的である。

【0066】

本発明の膜／電極接合体は、本発明のイオン交換膜を電極と接合することによって得ることができる。この接合体の作製方法としては、従来から公知の方法を用いて行うことができ、例えば、電極表面に接着剤を塗布しイオン交換膜と電極とを接着する方法又はイオン交換膜と電極とを加熱加圧する方法等がある。この中でも本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物及びその樹脂組成物を主成分とした接着剤を電極表面に塗布して接着する方法が好ましい。イオン交換膜と電極との接着性が向上し、また、イオン交換膜のプロトン伝導性を損なうことが少なくなると考えられるためである。

【0067】

本発明の燃料電池は、本発明のイオン交換膜又は膜／電極接合体を用いて作製することができる。本発明のイオン交換膜は、固体高分子形燃料電池に適しているが、電解膜、分離膜など、イオン交換膜として公知の任意の用途に用いることができる。

[実施例]

【0068】

以下本発明を、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定さ

れることはない。なお、各種測定は次のように行った。

【0069】

溶液粘度： ポリマー粉末を 0.5 g/dl の濃度で N-メチルピロリドンに溶解し、30℃の恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $\ln [t_a / t_b] / c$ で評価した (t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度)。

【0070】

導電率： 自作測定用プローブ (テフロン (R) 製) 上で短冊状膜試料の表面に白金線 (直径：0.2 mm) を押しあて、80℃、相対湿度 95% の恒温・恒湿オーブン (株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01) 中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスを SOLARTRON 社 1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSER により測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離と C-C プロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

$$\text{導電率} [S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$$

【0071】

水中での引張強度： 短冊状に切り出したサンプルを、テンシロン UTM3 を測定装置として、荷重 0.5 kgf、速度 20 mm/min、25℃の水中で引っ張り試験を行った。破断時の応力とサンプルの厚みから破断応力を求めた。サンプルの厚みは 25℃の水中で荷重を変えて厚みを測定し、荷重が 0 のときの厚みを外挿によって求めた値を用いた。

【0072】

80℃での吸水率 (W80℃)： 3 cm × 3 cm に切り出したサンプルを 80℃、200 mL の純水に 4 時間浸漬した。その後、サンプルを取り出し、すみやかにろ紙に挟んで表面の余分な水分を取り出し、秤量瓶に密封して吸水したサンプルの重量 W1 を測定した。その後、サンプルを 120℃で 2 時間減圧乾燥し、秤量瓶に密封して乾燥したサンプルの重量 W2 を測定した。吸水率は以下の式によって算出した。

$$W80^\circ C [\text{重量}\%] = (W1 [g] - W2 [g]) / W2 [g] \times 100$$

【0073】

80℃と 25℃での吸水率比 (W80℃/W25℃)： 3 cm × 3 cm に切り出したサンプルを 25℃、200 mL の純水に 24 時間浸漬した。その後、サンプルを取り出し、すみやかにろ紙に挟んで表面の余分な水分を取り出し、秤量瓶に密封して吸水したサンプルの重量 W3 を測定した。その後、サンプルを 120℃で 2 時間減圧乾燥し、秤量瓶に密封して乾燥したサンプルの重量 W4 を測定した。吸水率は以下の式によって算出した。

$$W25^\circ C [\text{重量}\%] = (W3 [g] - W4 [g]) / W2 [g] \times 100$$

吸水率比は W80℃/W25℃によって求めた。

【0074】

25℃における、相対湿度 65% と水中での体積比 (V2/V1)： 25℃、相対湿度 65% の室内で、サンプルを 3 cm × 3 cm に切り出し厚みを測定し、体積 V1 を求めた。その後、サンプルを 25℃、200 mL の純水に 24 時間浸漬し、取り出して直ちに厚みと幅、長さを測定し、体積 V2 を求めた。体積比は V2/V1 によって求めた。

【0075】

発電評価： デュポン社製 20% ナフイオン (商品名) 溶液に、市販の 40% Pt 触媒担持カーボン (田中貴金属工業株式会社 燃料電池用触媒 TEC10V40E) と、少量の超純水及びイソプロパノールを加えた後、均一になるまで攪拌し、触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、東レ製カーボンペーパー TGP H-060 に白金の付着量が 0.5 mg/cm² になるように均一に塗布・乾燥して、電極触媒層付きガス拡散層を作製した。上記の電極触媒層付きガス拡散層の間に、イオン交換膜を、電極触媒層が膜に接するように挟み、ホットプレス法により 130℃、2 MPa にて 3 分間加圧、加熱することにより、膜-電極接合体とした。この接合体を Electrochem 社製の評価用燃料電池セル FC2.5-02SP に組み込んでセル温度 80℃で、アノード及びカソードに

それぞれ 7 5 °C で加湿した水素と空気を供給して発電特性を評価した。開始直後における電流密度が 0 . 5 A / c m 2 における出力電圧を初期特性とした。また、耐久性評価として、1 時間に 1 回の割合で開回路電圧を測定しつつ上記の条件で連続運転を行った。開回路電圧が開始直後の値よりも 1 0 % 以上低下したときの時間を耐久時間とした。耐久性評価は 1 0 0 0 時間を上限として行った。

【0 0 7 6】

イオン交換容量 (I E C) : 1 0 0 °C で 1 時間乾燥し、窒素雰囲気下室温で一晩放置した試料の重量をはかり、水酸化ナトリウム水溶液と攪拌処理した後、塩酸水溶液による逆滴定でイオン交換容量を求めた。

【実施例】

【0 0 7 7】

実施例 1

3 , 3' - ジスルホ - 4 , 4' - ジクロロジフェニルスルホン 2 ナトリウム塩 (略号 : S - D C D P S) 4 5 . 4 4 1 g (0 . 0 9 2 5 m o l) 、 2 , 6 - ジクロロベンゾニトリル (略号 : D C B N) 2 7 . 0 9 2 g (0 . 1 5 7 5 m o l) 、 4 , 4' - ビフェノール 4 6 . 5 5 3 g (0 . 2 5 0 0 m o l) 、 炭酸カリウム 3 8 . 0 0 8 g (0 . 2 7 5 0 m o l) 、 モレキュラーシーブ 2 6 . 0 g を 1 0 0 0 m l 四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。2 9 1 m l の N - メチル - 2 - ピロリドン (略号 : N M P) を入れて、1 5 0 °C で 5 0 分攪拌した後、反応温度を 1 9 5 - 2 0 0 °C に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた (約 8 時間) 。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で 1 時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は 1 . 3 4 を示した。ポリマー 1 0 g を N M P 3 0 m l に溶解し、ホットプレート上ガラス板に約 4 0 0 μ m 厚にキャストして 1 5 0 °C で 5 時間乾燥してフィルムを得た。得られたフィルムは室温の純水に 2 時間浸漬した後、2 m o l / L の硫酸水溶液に 1 時間浸漬した。その後、洗浄水が中性になるまでフィルムを純水で洗浄し、室温で風乾して、イオン交換膜を得た。得られたイオン交換膜について評価を行った。

【0 0 7 8】

実施例 2 ~ 4

S - D C D P S と D C B N のモル比及び重合時間を変えてポリマー合成を行った他は、実施例 1 と同様にしてイオン交換膜を得た。得られたイオン交換膜について評価を行った。

【0 0 7 9】

比較例 1 ~ 4

D C B N の代わりに、4 , 4' - ジクロロジフェニルスルホン (略号 : D C D P S) を用い、S - D C D P S と D C D P S のモル比、及びキャスト厚みを変更した他は、実施例 1 と同様にして公知の構造で本発明の範囲外の炭化水素系イオン交換膜を作製し評価を行った。比較例 3 及び 4 のイオン交換膜は 8 0 °C の水に浸漬すると著しく膨潤して膜の形態をとどめず吸水率が測定できなかったため、8 0 °C での吸水率を ∞ とした。

【0 0 8 0】

比較例 5

市販のパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜であるナフイオン (商品名) 1 1 2 について各種評価を行った。ナフイオン (商品名) 1 1 2 は、水中での引っ張り試験において測定範囲内で破断しなかったため、D T が測定できなかった。

【0 0 8 1】

実施例及び比較例のイオン交換膜に関する評価結果を表 1 に示す。

【0 0 8 2】

【表 1】

	モノマー(モル比)			重合 時間 [hour]	対数 粘度 [dL/g]	膜厚 [μm]	導電率 [S/cm]	イオン 交換容 量 (IEC)	DT [MPa]	135- 55×IE C	W _{80°C} [重量%]	4.0× (IEC ^{0.5})	W _{20°C} [重量%]	W _{80°C} /W _{20°C}	1.27×IEC- 0.78	初期 特性 [V]	耐久 時間 (hr)
	S- DCDPS	DCBN	DCDPS														
実施例1	0.370	0.630		8	1.36	43	0.19	1.82	41	35	60	100	48	1.25	1.53	0.68	1000以上
実施例2	0.432	0.568		11	1.41	41	0.24	2.04	31	23	85	201	61	1.39	1.81	0.71	519
実施例3	0.542	0.458		15	1.38	42	0.37	2.30	13	9	216	418	111	1.95	2.14	0.73	154
実施例4	0.661	0.339		23	1.49	44	0.49	2.41	12	2	502	556	260	1.93	2.28	0.74	61
比較例1	0.461		0.539	14	1.33	39	0.17	1.83	20	34	106	104	55	1.93	1.54	0.67	344
比較例2	0.519		0.481	18	1.25	41	0.25	2.02	18	24	193	190	90	2.14	1.79	0.69	149
比較例3	0.641		0.359	32	1.21	44	0.31	2.26	8	11	∞	376	123	∞	2.09	0.70	28
比較例4	0.719		0.281	42	1.34	42	0.38	2.34	4	6	∞	465	292	∞	2.19	0.69	13
比較例5	ナフィオン(商品名)112				-	48	0.18	0.90	測定不能	-	16	1.4	14	-	0.36	0.70	1000以上

【 0 0 8 3 】

【表 2】

	モノマー(モル比)			重合 時間 [hour]	対数 粘度 [dL/g]	膜厚 [μm]	導電率 [S/cm]	イオン 交換容 量 (IEC)	V ₁ [cm ³]	V ₂ [cm ³]	V ₂ /V ₁	1.05×IEC- 0.38	初期 特性 [V]	耐久 時間 (hr)
	S- DCDPS	DCBN	DCDPS											
実施例1	0.370	0.630		8	1.36	43	0.19	1.82	0.039	0.054	1.40	1.53	0.68	1000以上
実施例2	0.432	0.568		11	1.41	41	0.24	2.04	0.037	0.053	1.44	1.76	0.71	519
実施例3	0.542	0.458		15	1.38	42	0.37	2.30	0.038	0.057	1.51	2.04	0.73	154
実施例4	0.661	0.339		23	1.49	44	0.49	2.41	0.040	0.068	1.72	2.15	0.74	61
比較例1	0.461		0.539	14	1.33	39	0.17	1.83	0.035	0.059	1.68	1.54	0.67	344
比較例2	0.519		0.481	18	1.25	41	0.25	2.02	0.037	0.071	1.92	1.74	0.69	149
比較例3	0.641		0.359	32	1.21	44	0.31	2.26	0.040	0.082	2.07	1.99	0.70	28
比較例4	0.719		0.281	42	1.34	42	0.38	2.34	0.038	0.085	2.25	2.08	0.69	13
比較例5	ナフィオン(商品名)112				-	48	0.18	0.90	0.043	0.056	1.30	-	0.70	1000以上

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 4 】

このように、本発明の範囲内である実施例のイオン交換膜は、公知の構造で各特性が本発明の範囲外である比較例の炭化水素系イオン交換膜に比べて高い耐久性を示した。また、実施例のイオン交換膜を用いた燃料電池は、パーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜を用いたものと同様以上の初期特性を示していた。また、初期特性が同等の実施例1のイオン交換膜を用いた燃料電池は、パーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜を用いたものと同様の耐久性を有していた。これらのことから、本発明のイオン交換膜は、安価かつ簡便に製造が可能である炭化水素系イオン交換膜でありながら出力特性と耐久性に優れた燃料電池を得ることができ、産業界に寄与すること大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池のイオン交換膜として用いる場合に、耐久性を改善した炭化水素系イオン交換膜、及びそれを使用して耐久性が改善された膜／電極接合体及び燃料電池の提供。

【解決手段】

イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度 95% の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C の水中で測定した引張破断強度 (DT) と、イオン交換容量 (IEC) とが、下記数式 (1) で表される式を満たすことを特徴とするイオン交換膜。

$DT \geq 135 - 55 \times IEC$ 数式 (1)

DT：引張破断強度 (MPa)

IEC：イオン交換容量 (meq/g)

特願 2 0 0 4 - 0 3 9 2 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
氏 名	東洋紡績株式会社